



REC'D 29 JUL 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 26 698.0
Anmeldetag: 15. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: REHAU AG + Co,
Rehau/DE
Bezeichnung: Verträglichkeitsverbesserung durch syndiotaktisches
Polypropylen
IPC: C 08 L, C 08 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoiß

Verträglichkeitsverbesserung durch syndiotaktisches Polypropylen

Die Erfindung bezieht sich auf den Einsatz von syndiotaktischem Polypropylen in thermoplastischen Elastomeren auf Basis von PP/EPDM mit vernetzter EPDM-Phase.

- 5 Thermoplastische Elastomere sind dem Fachmann bereits seit Jahren bekannt. In letzter Zeit gewinnen sie immer mehr an Bedeutung. Dieses Wachstum ist auf die interessante Kombination von kautschukartigen Materialeigenschaften in Verbindung mit der Möglichkeit der Thermoplast-Verarbeitung zurückzuführen. Man unterscheidet je nach chemischem Aufbau zwischen Blockcopolymeren aus einem Makromolekül, 10 beispielsweise Styroltypen "TPE-S", Polyetheramide "TPE-A" usw. und Elastomerblends, die nebeneinander aus einer thermoplastischen, unvernetzten und einer teil- bzw. vollvernetzten Phase bestehen. Die Vernetzung erfolgt während der Aufbereitung.
- 15 Die Gruppe der thermoplastischen Elastomere auf Basis von Polyolefinblends ist am weitesten verbreitet. Für die Weichphase werden in der Regel hochmolekulare EPDM-Co- und Terpolymere eingesetzt. Die Vernetzung während der Aufbereitung erfolgt entweder durch Phenolharze (sh. US 4104210), durch Peroxyde (sh. US 4267080) oder beispielsweise durch Hydrosilylierungsreaktionen (sh. EP 0 855 426).
- 20 Heute werden zur Vernetzung fast ausschließlich Phenolharze eingesetzt.

Die physikalischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere auf Basis PP/EPDM sind im Wesentlichen abhängig von der Ausbildung einer Hart-/Weich-Morphologie während der Aufbereitung. Als Ergebnis dieser sog. dynamischen Vernetzung bildet 25 sich eine thermoplastische, kontinuierliche Polypropylenmatrix aus, in die vernetzte, kugelförmige EPDM-Domänen eingelagert sind.

Es ist allgemein anerkannt, dass für den Aufbau dieser Morphologie das Viskositätsverhältnis zwischen PP und unvernetztem EPDM entscheidend ist. Eine optimale Dispergierung von isotaktischem Polypropylen und EPDM ist dabei bisher nur bei
5 einem weitgehend identischen, rheologischen Verhalten beider Komponenten möglich.

Das bedeutet aber auch, dass in Folge der hohen Schmelzeviskosität des EPDM bislang nur hochmolekulare PP-Typen eingesetzt werden können.

10 Dies hat folgende Nachteile:

- Gut fließende spritzgussfähige Rezepturen konnten bisher mit hochmolekularem PP als Matrix nicht bereitgestellt werden.
- Bei der Extrusionsverarbeitung von herkömmlichem TPE-V auf Basis PP/EPDM treten in Abhängigkeit zur Extrusionsgeschwindigkeit und Werkzeuggeometrie
15 Oberflächendefekte in Form von Schuppen auf. Diese sog. Shark-Skin-Oberflächenstrukturierung tritt ab einem kritischen Durchsatz auf, der material- und werkzeugabhängig ist.

Diese Oberflächendefekte resultieren aus einem Schmelzebruch auf Grund hoher
20 Dehnbeanspruchung, die sich aus der abrupten Beschleunigung wandnaher Schmelzeschichten ergibt, wenn diese aus der Düse abrupt austreten.

Derartige Oberflächendefekte sind für Sichtteile nicht akzeptabel.

25 Will man also zum Erreichen einer glatten Oberfläche die Extrusionsgeschwindigkeit nicht in wirtschaftlich nicht mehr akzeptable Bereiche reduzieren, behilft man sich derzeit mit dem Zusatz von ca. 1,5 Mol% Fluorpolymeren als externe Gleitmittel.
Diese Fluorpolymere erhöhen im Extrusionswerkzeug die Fließgeschwindigkeit wandnaher Schichten und vermeiden dadurch das Auftreten großer Geschwindigkeitsgradienten zwischen der Schmelze im Werkzeug und der Schmelze unmittelbar
30 nach dem Austreten aus dem Werkzeug.

Allerdings werden durch den Einsatz von Fluorpolymeren die Materialeigenschaften der TPE-V negativ beeinflusst. Beispielsweise ist ein Ansteigen der Shorehärte zu beobachten, weiterhin sinkt die Festigkeit und die Elastizität des Materials im Bauteil. Produktionstechnisch erhöht sich der Aufwand für die Extrusionsfertigung wesentlich, da das Fluorpolymer vor der Verarbeitung mit dem TPE-V gemischt werden muss und zusätzlich Reinigungsschnitte von Extruderschnecke, Extruderzylinder und Extrusionswerkzeuge anfallen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, TPE-V-Rezepturen bereitzustellen, die ohne Gleitmittel auskommen, die genannten Oberflächendefekte im für die Extrusion leicht günstigen Scherratenbereich vermeiden und auch die Rezeptierung von leicht fließenden Spritzgusstypen ermöglichen.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe durch Zugabe von syndiotaktischem Polypropylen gelöst werden. In Verbindung mit diesem lassen sich Massen einsetzen, die über ein deutlich niedrigeres Molekulargewicht, also über eine geringere Viskosität verfügen. Die rheologische Verträglichkeit zwischen EPDM und Polypropylen wird also durch die Zugabe von syndiotaktischem Polypropylen erhöht und dabei der Aufbau der gewünschten Morphologie während der dynamischen Vernetzung wesentlich erleichtert. Die so zugänglichen feinen Morphologien zeigen sich in einer deutlich verbesserten Extrusionsoberfläche. Weiterhin lassen sich durch die oben beschriebene, verträglichkeitsvermittelnde Funktion des syndiotaktischen Polypropylens Compounds aus TPE-V herstellen, welche eine deutlich verbesserte Fließeigenschaft aufweisen, wie sie für den Spritzguss notwendig ist. So werden Einfallstellen oder Fehlstellen vermieden, die aus einem nicht ausreichenden Befüllen der Kavität oder einem vorzeitigen Anhaften der Schmelze an der Kavität resultieren.

Diese erfindungsgemäßen, thermoplastischen Elastomere auf Basis TPE-V zeigen in der Extrusionsverarbeitung bis hin zu hohen Scherraten einen deutlich verbesserten Oberflächenausfall ohne Zusatz eines Gleitmittels.

Die Erfindung soll nachfolgend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Die als Beispiele 1 – 3 aufgeführten Rezepturen verfügen über folgende Zusammensetzung (in Teilen):

Tabelle 1

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
EPDM	35	30	20
i-PP	10	15	20
s-PP	2	3	4
Füllstoff	10	10	10
Öl	10	10	10
Alkylphenolharz	2	2	2
SnCl ₂	0,25	0,25	0,25
Stabilisator	0,5	0,5	0,5

5

Zu den Beispielen 1 – 3:

10 In einem gleichläufigen Zweischnckenknetter mit einem L/D-Verhältnis von 40 werden folgende Komponenten

- isotaktisches Polypropylen, MFR (2,16 kg/230°C) = 4 g/10 min
- EPDM, Mooney-Viskosität bei 125°C = 35
- syndiotaktisches Polypropylen, MFR (2,16 kg/230°C) = 2,5 g/10 min
- Calciumcarbonat
- 15 - Mineralöl einer Viskosität von 450 mPas (bei 20°C)
- Phenolharz, Erweichungspunkt 60°C)
- Zinnchlorid, Gehalt an Zinnchlorid > 98 %
- Stabilisator

20 über gravimetrische Dosierorgane kontinuierlich dosiert und dabei die Polymer-schmelze über eine Vakuumpumpe entgast. Das resultierende Compound weist die in der Tabelle 2 aufgeführten Eigenschaften auf.

25

Eigenschaftsvergleich:

Die folgende Tabelle zeigt einige wichtige mechanische Kenndaten der erfindungsgemäßen Rezepturen (Beispiele 1 – 3) und im Vergleich dazu solche nach dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele 1 – 2), sowie eine qualitative Bewertung der jeweils im Extrusionsverfahren erzielbaren Oberflächen.

Als Vergleichsbeispiele 1 und 2 dienten handelsübliche TPE-V unterschiedlicher Shore-Härten.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Härte [Shore-A]	55	65	75	55	75
Druckverformungsrest 70°C/24h (%)	30	33	35	30	35
Reißfestigkeit [N/mm ²]	6	8	10	5	7,5
Oberfläche*	+	++	++	-	-

*) Oberflächenbewertung (26x2 mm Bandextrudate):

- ++ Glatte Oberfläche
- + Shark-Skin Effekt kaum sichtbar
- Shark Skin Effekt gut sichtbar

- Patentansprüche -

Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomere auf Basis PP/EPDM mit vernetzter EPDM-Phase und syndiotaktischem Polypropylen als Viskositätsvermittler.
2. Thermoplastische Elastomere, bestehend aus
 - 5 - Etylen-Propylen-Terpolymer
 - isotaktischem Polypropylen
 - syndiotaktischem Polypropylen
 - mineralischem Füllstoff
 - Mineralöl
 - 10 - Vernetzungskatalysator
3. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei im Ethylen-Propylen-Terpolymer die Terkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe 1, 4-Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen.
- 15 4. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei das isotaktische Polypropylen ausgewählt ist aus der Gruppe der Polypropylen-Homopolymere und/oder Polypropylen-Copolymere.
- 20 5. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei die mineralischen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Calciumcarbonat, Talkum oder Kaolin.
6. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei die Mineralöle ausgewählt sind aus der Gruppe der naphthenbasierten oder paraffinbasierten Solvate.
- 25 7. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei der Vernetzungskatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Zinn-(II)-Chlorid oder Salicylsäure.

8. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei das Alkylphenolharz ausgewählt ist aus der Gruppe Octylphenol und/oder Nonylphenol.
- 5 9. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 3, wobei der Gehalt als Ethylen-Propylen-Terpolymer im Reaktionsgemisch zwischen 20 und 50 Teilen beträgt.
- 10 10. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 4, wobei der Anteil des isotaktischen Polypropylens im Reaktionsgemisch zwischen 10 und 50 Teilen beträgt.
11. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 5, wobei der Anteil der Füllstoffe im Reaktionsgemisch zwischen 5 und 50 Teilen beträgt.
- 15 12. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 6, wobei der Anteil der Mineralöle im Reaktionsgemisch zwischen 10 und 50 Teilen beträgt.
- 20 13. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 7, wobei der Anteil des Vernetzungskatalysators im Reaktionsgemisch zwischen 0,1 und 2 Teilen beträgt.
- 25 14. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 8, wobei der Anteil des Alkylphenolharzes im Reaktionsgemisch zwischen 0,5 und 5 Teilen beträgt.
- 30 15. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 2 – 14 definiert ist.
16. Herstellung der thermoplastischen Elastomere nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das syndiotaktische Polypropylen zunächst in einem kontinuierlich arbeitenden Doppelschneckenknetzer mit PP und EPDM im Einzugsbereich miteinander vermischt wird, so dass eine möglichst homogene Schmelze entsteht. Im zweiten Schritt, der sich in Schneckenrichtung stromauf befindet, wird durch Zu-

gabe des Vernetzerharzes in Verbindung mit dem Katalysator das EPDM dynamisch vernetzt.

- 5 17. Verwendung der thermoplastischen Elastomere nach den Ansprüchen 1 oder 2, insbesondere zur Substitution von Gummiartikeln, bevorzugt für Dichtungen im Bereich Automobilbau oder Hochbau sowie für die Anwendung in Profilen mit Dämpfungsfunktionen oder als Stoßleisten.

Rehau, den 11.06.2002

10 dr.we-zh